

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 584 205** ⁽¹³⁾ **C2**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК

[C09K 11/59 \(2006.01\)](#)[C09K 11/56 \(2006.01\)](#)[C23C 14/48 \(2006.01\)](#)[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса:
07.04.2017)

(21)(22) Заявка: [2014123940/05](#), 10.06.2014(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.06.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.06.2014

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2015 Бюл. №
[35](#)(45) Опубликовано: [20.05.2016](#) Бюл. № [14](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2030483 C1, 10.03.1995. US
7470378 B2, 30.12.2008. US 6531074 B2,
11.03.2003. EP 212691 A1, 04.03.1987. EP
200086 B1, 25.07.1990.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Зацепин Анатолий Федорович (RU),
Кортов Всеволод Семенович (RU),
Бунтов Евгений Александрович (RU),
Пустоваров Владимир Алексеевич (RU),
Ганс-Йохим Фиттинг (DE)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)

**(54) МАТЕРИАЛ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В
ИЗЛУЧЕНИЕ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА В ВИДЕ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ ОКСИДА КРЕМНИЯ
SiO₂S_x НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к люминесцентным материалам для конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона, предназначенным для создания функциональных элементов фотонных приборов нового поколения, а также для контроля жесткого ультрафиолетового излучения в вакуумных технологических процессах. Предложенный материал характеризуется тем, что толщина аморфной пленки оксида кремния SiO₂S_x составляет 20-70 нм, а ионы кислорода содержатся в количестве, при котором стехиометрический коэффициент «х» находится в пределах от 0,01 до 0,45. Изобретение обеспечивает увеличение интенсивности синего излучения материала и отсутствие красного свечения при сохранении конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое. 3 ил., 1 табл., 5 пр.

Изобретение относится к люминесцентным материалам для конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной

пленки оксида кремния SiO_2S_x на кремниевой подложке, предназначенным для создания функциональных элементов фотонных приборов нового поколения, для использования в фотосенсорике, солнечной энергетике, авиационно-космическом приборостроении, в частности для энергообеспечения систем навигации и управления беспилотных летательных аппаратов, а также для контроля жесткого ультрафиолетового излучения в вакуумных технологических процессах, например, при изготовлении микросхем по 32-нанометровой и более «тонким» технологиям.

Известны [ЖТФ, 2012, т. 82, вып. 2, стр. 153-155] свойства люминесцентных материалов на основе $(\text{CaO} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2) \cdot \text{Eu}$ и $(\text{CaO} \cdot 0,2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{Eu}$ с добавкой V_2O_5 в количестве 3 вес.%, позволяющие использовать их в качестве материалов для конверсии ближнего ультрафиолетового излучения (пик излучения 3,2 эВ или 380 нм) в видимое излучение (350÷675 нм, 1,84÷3,54 эВ).

Вышеуказанные известные материалы обеспечивают преобразование в видимый свет только ближнего ультрафиолетового излучения, отсутствует возможность конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения.

Ближайшим к предложенному является описанный в статье [Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 1977-1980] люминесцентный материал в виде имплантированной ионами серы (S^+) аморфной пленки оксида кремния SiO_2S_x толщиной 500 нм на кремниевой подложке, работающий в качестве материала для конверсии жесткого (вакуумного) ультрафиолетового излучения (9,0÷10,5 эВ или 137,6÷118 нм) в видимое излучение (1,7÷1,94 и 2,5÷3,2 эВ или 728,8÷638,7 и 495,6÷387,2 нм).

Недостатком материала-прототипа является наличие в видимом спектре излучения нескольких компонент (1,7÷1,94 и 2,5÷3,2 эВ), а именно красной, голубой, синей и частично фиолетовой компонент с преобладанием синей компоненты. При этом свечение имеет смешанный, немонохромный спектр.

Задачей изобретения является создание материала для конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое излучение, обладающего повышенной интенсивностью синего свечения и большей монохромностью излучения.

Для решения поставленной задачи материал для конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_2S_x на кремниевой подложке отличается тем, что толщина аморфной пленки оксида кремния SiO_2 составляет 20÷70 нм, а ионы серы содержатся в количестве, при котором стехиометрический коэффициент «х» находится в пределах от 0,01 до 0,45.

Техническим результатом использования предложенного материала является повышение эффективности преобразования вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое свечение, а именно увеличение интенсивности синего излучения в 1,3÷1,5 раза и обеспечение большей монохромности излучения. Последнее достигается за счет того, что в излучении предложенного материала отсутствует красная полоса.

При толщине аморфной пленки оксида кремния менее 20 нм происходит деградация структуры материала и ухудшение его люминесцентных свойств вследствие увеличения количества структурных дефектов, являющихся центрами тушения люминесценции. При толщине пленки более 70 нм усложняется технология получения материала, требуется использование ионного источника повышенной мощности и увеличение времени имплантации, что нецелесообразно.

При стехиометрическом коэффициенте «х», меньшем значения 0,01, интенсивность люминесценции падает вследствие низкой концентрации центров свечения.

При значениях стехиометрического коэффициента «х», больших значения 0,45, в предложенном материале появляются центры красного свечения, что ухудшает монохроматичность излучения, кроме того, происходит ухудшение люминесцентных свойств - возникает эффект концентрационного тушения люминесценции.

На фигуре 1 изображены спектры излучения известного и предложенного материалов, на фигуре 2 - спектр возбуждающего вакуумного излучения, при этом по вертикальным осям отложены интенсивности излучения в относительных единицах (отн. ед.), по горизонтальным - энергия фотонов излучения (эВ), на фигуре 3 - калибровочная взаимозависимость энергии Е и толщины пленки d.

Фиг. 1:

А - спектр излучения известного люминесцентного материала в виде имплантированной ионами серы аморфной пленки оксида кремния SiO_2S_x толщиной 500 нм на кремниевой подложке [Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 1977-1980, Figure 1 (S-related centers)];

Б - спектр излучения предложенного люминесцентного материала в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_2S_x , где $x=0,27$, толщина пленки 48 нм.

Фиг. 2 - спектр возбуждения фотолюминесценции предложенного люминесцентного материала в области вакуумного ультрафиолетового излучения.

Фиг. 3 демонстрирует используемую при получении предложенного материала зависимость энергии E имплантируемых ионов S^+ (вертикальная ось, кэВ) от требуемой толщины d аморфной пленки оксида кремния SiO_2 (горизонтальная ось, нм).

Предложенный материал для конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_2 на кремниевой подложке получают путем внедрения в указанную пленку ионов серы имплантацией с последующим отжигом при температуре $700\div 900^\circ\text{C}$ в течение $0.5\div 1$ часа в атмосфере сухого азота, имплантацию ведут с энергией ионов, величина которой определяется по формуле

$$E=0,8\cdot d-2,72 \quad (1)$$

где E - энергия ионов, кэВ;

d - толщина аморфной пленки диоксида кремния, выбирается в пределах от 20 до 70 нм;

и при флюенсе, определяемом по формуле

$$F = 2,21\cdot 10^{15}\cdot x\cdot d \quad (2)$$

где F - флюенс, ион/ cm^2 ;

x - стехиометрический коэффициент, величина безразмерная, выбирается в пределах от 0,01 до 0,45;

d - толщина аморфной пленки диоксида кремния, выбирается в пределах от 20 до 70 нм.

Имплантация ионов серы в аморфную пленку оксида кремния SiO_2 на кремниевой подложке осуществляют с помощью ионного источника, работающего в непрерывном режиме при рассчитанных по формулам (1) и (2) параметрах и вакууме $(1,4\div 2,5)\cdot 10^{-4}$ Торр. Перед облучением образцы материала промывают в спирте в ультразвуковой ванне. Отжиг производят в атмосфере сухого азота с использованием электропечи сопротивления (типа НТ 40/16).

Полученные образцы материала представляют собой плоскопараллельные пластины площадью 1 cm^2 , толщиной 0,5 мм, с поверхностью оптического качества. Поверхностный слой каждого образца состоит из аморфной пленки имплантированного ионами серы оксида кремния SiO_2S_x , включающей ионы S_x и точечные дефекты, созданные в процессе имплантации ионов серы. Нижележащая основа образца состоит из нелегированного диоксида кремния. Фотолюминесценция полученного материала возбуждалась вакуумным ультрафиолетовым излучением (фиг. 3) с энергией фотонов в интервале $8,5\div 10,5$ эВ, с помощью синхротрона DESY (Германия) через монохроматор. Люминесцентные спектры регистрировались фотоумножителем R6358P Hamamatsu.

В таблице приведены параметры образца 1 известного материала-прототипа и нескольких образцов 2, 3, 4 и 5 предложенного материала. Люминесцентный спектр излучения образца 1 материала-прототипа приведен на фиг. 1, А. Спектры излучения образцов 2, 4 и 5 по форме соответствуют спектру излучения образца 3 (фиг. 1, Б), отличаясь интенсивностями излучения, указанными в таблице.

Таблица

№ образца	Толщина d аморфной пленки (нм)	Стехиометрический коэффициент «х» (безразмерн.)	Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,83 эВ (отн.ед.)	Интенсивность пика синего излучения с энергией 2,82 эВ (отн.ед.)
1	500	0,005	0,2	1,0
2	20	0,01	-	1,3
3	30	0,1	-	1,5
4	48	0,27	-	1,5
5	70	0,45	-	1,4

Ниже описаны примеры образцов предложенного материала. Номера примеров соответствуют номерам образцов в таблице.

Пример 1 (прототип). Материал получен имплантацией ионов S^{+} в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 500 нм на кремниевой подложке при энергии ионов 150 кэВ и флюенсе $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 900°C в течение 1 часа. В полученном образце интенсивность пика красного излучения с энергией 1,83 эВ равна 0,2 отн. ед. Видимое излучение такого материала носит смешанный характер, содержит красную, голубую, синюю и частично фиолетовую компоненты с преобладанием синей компоненты с энергией 2,82 эВ, которая имеет относительную интенсивность 1,0 отн. ед.

Пример 2. Материал получен имплантацией ионов S^{+} в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 20 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 13,3 кэВ и флюенсе $4,4 \cdot 10^{15}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 850°C в течение 50 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,83 эВ равна нулю. Излучение полученного материала является смешанным, но без красной полосы, при этом интенсивность синего излучения с энергией 2,82 эВ повышена и равна 1,3 отн. ед.

Пример 3. Материал получен имплантацией ионов S^{+} в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 30 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 21,3 кэВ и флюенсе $6 \cdot 10^{15}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 800°C в течение 45 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,83 эВ равна нулю. Излучение полученного материала является смешанным, но без красной полосы, при этом интенсивность синего излучения с энергией 2,82 эВ повышена и равна 1,5 отн. ед.

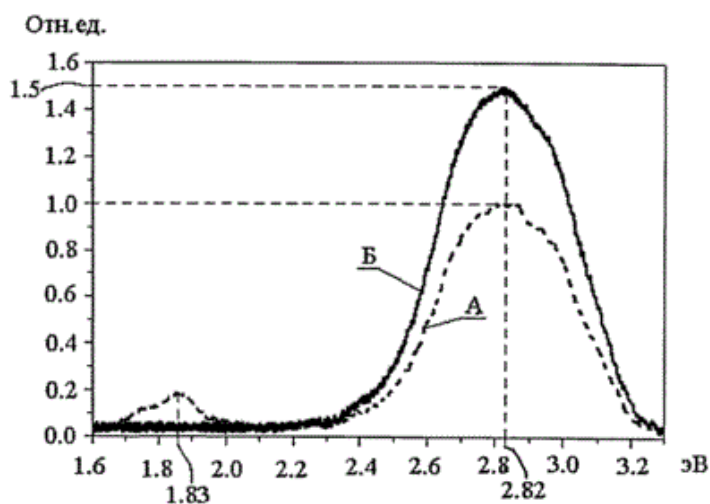
Пример 4. Материал получен имплантацией ионов S^{+} в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 45 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 33,3 кэВ и флюенсе $2,4 \cdot 10^{16}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 800°C в течение 40 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,83 эВ равна нулю. Излучение полученного материала является смешанным, но без красного излучения, при этом интенсивность синего излучения с энергией 2,82 эВ повышена и равна 1,5 отн. ед.

Пример 5. Материал получен имплантацией ионов S^{+} в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 70 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 53,3 кэВ и флюенсе $7 \cdot 10^{16}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 750°C в течение 30 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,83 эВ равна нулю. Излучение полученного материала является смешанным, но без красной полосы, при этом интенсивность синего излучения с энергией 2,82 эВ повышена и равна 1,4 отн. ед.

Формула изобретения

Материал для конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_2 с имплантированными в нее ионами серы S_x , где x - стехиометрический коэффициент, на кремниевой подложке, отличающийся тем, что толщина аморфной пленки оксида кремния SiO_2 составляет 20-70 нм, а ионы серы содержатся в количестве, при котором стехиометрический коэффициент « x » находится в пределах от 0,01 до 0,45.

Материал для конверсии вакуумного
ультрафиолетового излучения
в излучение видимого диапазона
в виде аморфной плёнки оксида кремния
 SiO_2S_x на кремниевой подложке

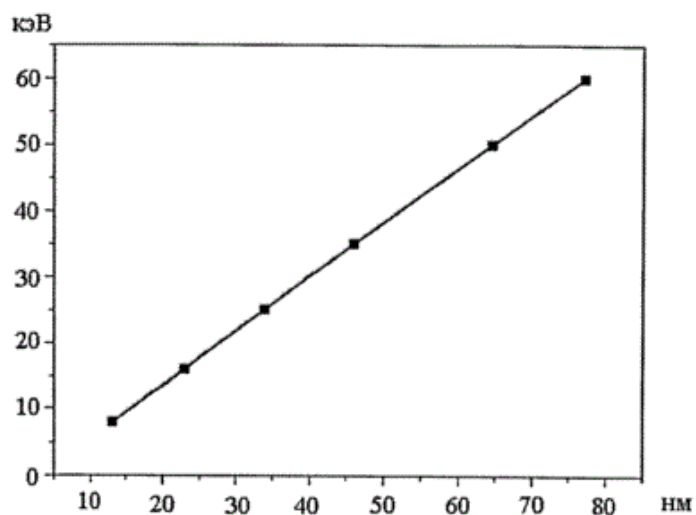
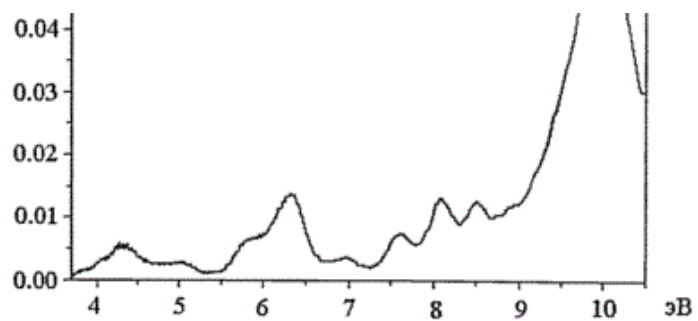


Фиг.1

1

Материал для конверсии вакуумного
ультрафиолетового излучения
в излучение видимого диапазона
в виде аморфной плёнки оксида кремния
 SiO_2S_x на кремниевой подложке





2

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **16.07.2016**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **04.04.2017**

Дата публикации: [04.04.2017](#)